

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt: **89420348.8**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: **D 01 F 6/74**  
**D 01 F 6/78**

㉔ Date de dépôt: **14.09.89**

③① Priorité: **21.09.88 FR 8812560**

④③ Date de publication de la demande:  
**28.03.90 Bulletin 90/13**

⑥④ Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE**

⑦① Demandeur: **RHONE-POULENC FIBRES**  
**129, rue Servient**  
**F-69003 Lyon (FR)**

⑦② Inventeur: **Barthelemy, Pascal**  
**21 rue de la Part Dieu**  
**F-69003 Lyon (FR)**

**Testard, Bruno**  
**30 rue Bony**  
**F-69004 Lyon (FR)**

⑦④ Mandataire: **Braconnier, Daniel et al**  
**RHONE-POULENC FIBRES DT/Brevets BP 8241**  
**F-69355 Lyon Cédex 08 (FR)**

Revendications pour l'Etat contractant suivant: ES.

⑤④ **Fils à base de polyamide imide et leur procédé d'obtention.**

⑤⑦ La présente invention concerne des filaments, fils, fibres à base de polyamide-imide résistants à la chaleur.

Ils possèdent un indice de polydispersité  $I \leq 2,2$ , une ténacité à la rupture  $\geq 45$  cN/Tex, un module de Young  $\geq 3,8$  GPa, un allongement  $\leq 25$  %, une couleur définie par la luminance  $\gamma > 25$  %, le degré de blanc DB  $< 30$ , l'indice de jaune IJ  $> 170$ .

Ils possèdent de plus une très bonne stabilité à la lumière quantifiée par la rétention des caractéristiques mécaniques.

Ils trouvent une large application dans les vêtements de travail et de protection.

## Description

## FILS A BASE DE POLYAMIDE-IMIDE ET LEUR PROCEDE D'OBTENTION

La présente invention concerne des fils synthétiques thermostables à base de polyamide-imide de propriétés améliorées.

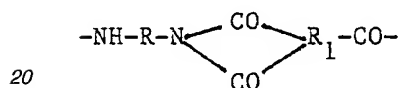
5 Elle concerne également un procédé d'obtention de tels fils.

Il est déjà connu, selon le FR 2 079 785 de préparer des fils brillants à base de polyamide-imide contenant au moins 3 % d'enchainement issus de dicarboxy-3,5 benzène sulfonate alcalin ou alcalinoterreux, par filage humide d'une solution de polymère dans la N-méthylpyrrolidone, dans un bain coagulant aqueux contenant également de la N-méthylpyrrolidone puis étirage, lavage, séchage.

10 Mais de tels fils possèdent des caractéristiques mécaniques trop faibles pour certaines applications et un coloration jaune-marron trop importante et présentent une dégradation thermique et une mauvaise résistance à la photodégradation.

Les fils de polyamide-imide selon la présente invention possèdent des caractéristiques nettement supérieures à celles des fils de polyamide-imide de l'art antérieur. Ils possèdent la structure chimique suivante :

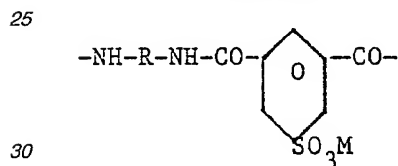
- des unités amide-imide (A) de formule



- des unités amide (B) de formule

-NH-R-NH-CO-R<sub>2</sub>-CO-

- et éventuellement des unités amide (C) de formule



dans lesquelles R représente un radical aromatique divalent, R<sub>1</sub> représente un radical aromatique trivalent, R<sub>2</sub> représente un radical aromatique divalent et M un métal alcalin ou alcalino terreux, les unités A représentant 80 à 100 % de l'ensemble des unités, les unités B représentant 1 à 5 % de l'ensemble des unités et les unités C représentant 0 à 20 % de l'ensemble des unités.

35 Les fils selon l'invention sont également caractérisés par un indice de polydispersité  $I \leq 2,2$  und ténacité  $\geq 45$  cN/tex, un module de Young  $\geq 3,8$  GPa, un allongement  $\leq 25$  % et une couleur définie par la luminance  $\gamma > 25$  %, le degré de blanc DB  $< 30$ , l'indice de jaune IJ  $> 170$ .

40 De préférence, la ténacité est de l'ordre de 50 à 55 cN/tex, le module  $\geq 4$  GPa, la luminance  $\gamma > 30$  %, de degré de blanc  $< 28$ , et l'indice de jaune  $> 190$ .

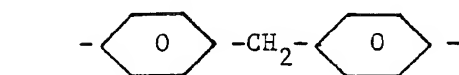
La stabilité à la lumière des PAI selon l'invention est également très améliorée par rapport à celle des fils PAI connus jusque là. Elle est évaluée par la rétention des propriétés mécaniques : de ténacité à la rupture  $\geq 50$  %, de travail à la rupture  $\geq 18$  %, d'allongement  $\geq 35$  %. La stabilité à la lumière est mesurée selon la méthode décrite ci-dessous.

45 Selon la présente invention on entend par polyamide-imide (PAI) des polymères obtenus par polycondensation dans tout solvant approprié :

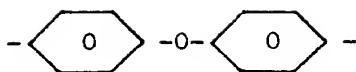
- d'au moins un diisocyanate de formule : OCN-R-NCO dans laquelle R est un groupe aromatique divalent tel que le diphenylméthane-4,4 diisocyanate et de préférence le diphenyléther 4,4' diisocyanate ou leurs mélanges, avec :

50 - un anhydrique acide aromatique tel que l'anhydride trimellique,  
- un diacide aromatique tel que l'acide téréphtalique,  
- et éventuellement un dicarboxybenzène sulfonate de métal alcalin ou alcalino terreux de préférence le dicarboxybenzène sulfonate de sodium ou de potassium.

55 Les fils selon l'invention possèdent une structure chimique telle que définie ci-dessus dans laquelle R est un radical tel que

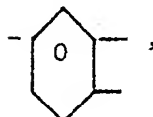


et de préférence



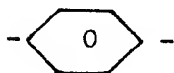
et R<sub>1</sub> de préférence un radical

5



R<sub>2</sub> de préférence un radical

10



15

et M est de préférence Na ou K.

Selon la présente demande les fils de PAI sont aussi caractérisés par une valeur de l'indice de polydispersité  $I \leq 2,2$ . Cet indice correspond au rapport

20

$\frac{M_w}{M_n}$ , les valeurs de  $M_n$  et  $M_w$  étant déterminées par chromatographie d'exclusion sur gel (GPC) dans la NMP

à 80°C et 0,1 mole/litre de bromure de lithium, les masses étant exprimées par rapport à un étalonnage de polystyrène.

L'indice de polydispersité des fils de PAI selon l'invention reste faible : il correspond à un resserrement de la distribution des masses moléculaires. De manière surprenante il reste faible au niveau des fils terminés malgré les différents traitements subis par les filaments au cours de leur élaboration.

25

De manière surprenante les fils selon l'invention possèdent également des caractéristiques mécaniques et thermiques excellentes, bien supérieures à celles des fils de polyamide-imide selon le FR 2 079 785. En particulier la ténacité est supérieure ou égale à 45 cN/tex, de préférence à 50 ou 55 cN/tex. La mesure est effectuée sur un dynamomètre manuel ou automatique à gradient d'allongement constant sur une éprouvette de fil soumise à une traction longitudinale jusqu'à sa rupture. Le dynamomètre est relié à un calculateur qui fournit les valeurs numériques du titre (dtex) de la force à la rupture (cN) de la ténacité à la rupture =

30

$$\frac{\text{Force (cN)}}{\text{titre initial (tex)}}$$

35

et de l'allongement à la rupture %. Les valeurs correspondent à une moyenne de 20 mesures.

L'allongement à la rupture est mesuré comme indiqué ci-dessus. Il est inférieur ou égal à 25 %.

40

Le module de Young E longitudinal des fils PAI selon l'invention est  $\geq 3,8$  GPa, de préférence  $\geq 4$  GPa. C'est le rapport

$$E = \frac{\text{Force spécifique}}{\Delta l} \text{ unitaire correspondant}$$

45

l<sub>0</sub>

obtenu au départ de la courbe force/allongement. La force spécifique (ténacité) correspond au rapport:

50

$$\frac{\text{Force à la rupture (cN)}}{\text{Titre initial (Tex)}}$$

$\Delta l$  étant l'accroissement de la longueur de l'éprouvette à l'instant t auquel correspond le titre réel et l<sub>0</sub> la longueur initiale de l'éprouvette.

55

Le fil PAI est selon l'invention également caractérisé par une faible coloration de surface qui est évaluée par trois valeurs essentielles :

- la luminance Y % > 25 %, de préférence > 30 %

- le degré de blanc DB < 30, de préférence < 28

60

- l'indice de jaune IJ > 170, de préférence > 190,

mesurées de la manière suivante :

- l'échantillon est broyé dans un moulin à café de façon à obtenir une bourre de quelques millimètres d'épaisseur et 4 cm<sup>2</sup>. La bourre est placée entre 2 plaques de verre, le tout placé dans un appareil de marque "Elrepho" (Zeiss). Les résultats suivants sont obtenus :

65

- $\gamma$  % : la luminance qui donne un classement de l'échantillon dans l'échelle des gris et qui traduit l'impression de clair et de foncé :
- $\gamma$  % = 100 correspond à un blanc parfait
- $\gamma$  % = 0 correspond à un noir parfait

5 Le degré de blanc définit un point de couleur dans le plan de chromaticité.

L'indice de Jaune est une expression de la pureté colorimétrique dans le jaune.

Les fils PAI selon l'invention possèdent également une bonne stabilité à la lumière mesurée après exposition dans des conditions sévères de vieillissement et quantifiée par :

- une rétention de ténacité à la rupture  $\geq 50$  %, de préférence  $\geq 52$  %.
- 10 - une rétention de travail à la rupture  $\geq 18$  %, de préférence  $\geq 20$  %.
- une rétention de l'allongement  $\geq 35$  %, de préférence 38 %.

Les mesures de stabilité à la lumière sont effectuées dans une enceinte qui permet d'étudier expérimentalement le photovieillissement des polymères en atmosphère sèche. Les échantillons à éprouver sont disposés sur une tourelle cylindrique animée d'un mouvement de rotation circulaire située au centre d'une enceinte parallélépipédique dont les quatre coins sont occupés par une lampe à vapeur de mercure "moyenne pression" type MAZDA MA 400 Watts. L'enveloppe ne laisse passer que les radiations supérieures à 300 nm (spectre solaire). La température dans l'enceinte est de 60°C.

#### Mode opératoire :

20 La fenêtre en papier de 1,4 cm sur laquelle est fixé l'échantillon lors de la détermination des propriétés mécaniques sur INSTRON est elle même placée sur un des 24 supports de la tourelle de la chambre. Après l'exposition on récupère la fenêtre en papier et l'on détermine les caractéristiques mécaniques du monofilament selon la méthode de détermination des propriétés mécaniques indiquée ci-dessus.

25 Les résultats sont présentés sous forme de courbes donnant le pourcentage des caractéristiques mécaniques restant à une fibre exposée par rapport à une non exposée en fonction de la durée d'exposition. Les valeurs obtenues dépendent des monomères de départ, les meilleurs résultats étant obtenus avec le diisocyanate 4,4' diphényléther.

Des comparaisons ont aussi été faites par rapport aux fils de PAI selon le FR 2 079 785.

Les fils selon l'invention ont une nette supériorité par rapport aux fils PAI connus.

30 Les fils selon l'invention possèdent aussi une bien meilleure tenue thermique que celle des fils PAI connus : elle est évaluée par la vitesse de dégradation correspondant à un pourcentage de perte de poids en fonction du temps à une température de 375°, sous air.

La dégradation isothermique des fils de PAI selon l'invention est généralement  $\leq 3$  % par heure, et de préférence  $\leq 2$  % par heure.

35 Le niveau de cette dégradation dépend également des monomères de départ, les meilleurs résultats étant obtenus avec le diisocyanate 4,4' diphényléther.

Les filaments, fils, fibres selon la présente invention peuvent être utilisés seuls ou mélangés avec des fils ou fibres naturels ou synthétiques dans le but de modifier ou d'améliorer certaines propriétés. Ils sont particulièrement intéressants pour la réalisation de vêtements de travail, de protection, grâce à leurs propriétés mécaniques et à leur résistance thermique et à la lumière. De plus les fils obtenus sont faciles à teindre dans tous les coloris avec des colorants basiques.

40 Les fils de PAI selon la présente invention sont obtenus par filage à l'humide à partir de solutions de polymère dans un solvant ou mélange solvant. La concentration des solutions de filage est comprise entre 4 et 35 %, de préférence entre 5 et 35 %. Les polymères sont dissous dans un solvant ou mélange solvant contenant de 5 à 100 % en poids de diméthyléthylène urée de pH < 7 et 0 à 55 % d'un solvant polaire aprotique anhydre tel que la N-méthylpyrrolidone, le diméthylacétamide, le diméthylformamide, la tétraméthylurée ou la  $\gamma$  butyrolactone.

50 Les solutions utilisables dans le procédé selon l'invention doivent posséder une viscosité comprise entre 100 et 200 poises, de préférence entre 150 et 160 poises. Elles peuvent également contenir divers adjuvants tels que pigments, matifiants pour améliorer certaines propriétés.

Les solutions de PAI sont filées dans un bain coagulant aqueux binaire ou ternaire contenant un solvant ou mélange solvant en proportion de 30 à 80 % de solvant et 20 à 70 % d'eau, de préférence 40 à 70 % de solvant(s).

55 Le solvant utilisé peut être le diméthylformamide, la diméthyléthylène urée ou leur mélange. Le bain de filage est maintenu entre 15 et 40°C de préférence 20 à 30°C. La longueur du bain coagulant est adaptable en fonction généralement de la concentration en solvant et de la température. Des bains ayant une plus forte teneur en solvant permettent généralement d'obtenir des fils de meilleure étirabilité, donc de meilleures propriétés finales. Toutefois, lorsque la concentration en solvant est plus élevée une plus grande longueur de bain est nécessaire. Les filaments sortant du bain coagulant à l'état de gel sont ensuite étirés, par exemple 60 dans l'air à un taux défini par le rapport  $\frac{V_2}{V_1} \times 100$ ,  $V_2$  étant la vitesse des rouleaux d'étirage,  $V_1$  celles des rouleaux délivreurs. Le taux d'étirage des fils à l'état de gel est d'au moins 100 %, de préférence au moins 110 % ou même plus.

65 Après étirage les filaments sont lavés par des moyens connus pour les débarrasser du ou des solvants. Ce lavage peut être effectué par exemple dans des bacs successifs dans lesquels de l'eau circule à contre-courant ou sur des rouleaux laveurs ou par tout autre moyen, de préférence à température ambiante.

Les filaments lavés sont alors séchés par des moyens connus, par exemple dans un sècheur ou sur des rouleaux. La température de ce séchage peut varier dans de grandes limites ainsi que la vitesse qui est d'autant plus grande que la température est plus élevée. On a généralement avantage à effectuer un séchage avec élévation progressive de la température, cette température pouvant atteindre et même dépasser 200°C par exemple.

Les filaments subissent ensuite un surétirage à chaud pour améliorer leurs qualités mécaniques et en particulier leur ténacité, ce qui peut être intéressant pour certains emplois.

Ce surétirage à chaud peut être effectué par tout moyen connu : four, plaque, rouleau, rouleau et plaque, de préférence dans une enceinte fermée. Il doit être effectué à température d'au moins 150°C, pouvant atteindre et même dépasser 200 à 300°C. Son taux est généralement d'au moins 150 % mais il peut varier dans de grandes limites selon les qualités désirées pour le fil fini. Le taux d'étirage total est d'au moins 250 %, de préférence au moins 260 %.

L'ensemble étirage et surétirage peut être effectué en un ou plusieurs stades, en continu ou en discontinu avec les opérations précédentes. De plus l'étirage secondaire peut être combiné avec le séchage. Il suffit pour cela de prévoir, à la fin du séchage, une zone de température plus élevée permettant le surétirage.

#### EXEMPLES 1 à 3 -

On prépare une solution de PAI à partir :

- d'anhydride trimellique (ANTM) ... 40 mole %
- d'acide isophtalique (AI) ... 8 mole %
- de sel de sodium de l'acide sulfo 5 isophtalique (AISNa) ... 2 mole %
- diisocyanate 4,4' diphényléther (DIDE) ... 50 mole %

dans la diméthyléthylène urée de pH  $\leq 7$  de manière à obtenir une concentration de 21 %, l'indice de polydispersité du polymère est de 1,78. La solution, de viscosité 598 poises, est extrudée dans un bain coagulant aqueux contenant de la diméthyléthylène urée. Les filaments sortent du bain coagulant à l'état de gel et sont étirés dans l'air à température ordinaire. Ils sont lavés à l'eau dans un bain pour éliminer le solvant et séchés sur des rouleaux.

Les filaments lavés et séchés subissent un surétirage dans un four maintenu à une température élevée puis renvidés. Les conditions précises du procédé sont réunies dans le tableau 1 ci-dessous :

- TABLEAU 1 -

	Exemple 1	Exemple 2
(-température °C .....)	24	24
- bain (-proportion DMEU-eau (P/P) :	70/30	70/30
coagulant (-durée (s) .....)	4,5	4,5
-étirage air : taux % .....	169	169
-lavage (durée en s) .....	5,5	5,5
-séchage (°C) .....	170	170
(-taux % .....	170	170
-surétirage(		
(-température °C ....)	270	320

Les propriétés mécaniques des fils obtenus à partir des essais de traction sont réunies dans le tableau 2 suivant, comparativement à des fils obtenus à partir d'une solution de PAI dans la N-méthylpyrrolidone et filés

# EP 0 360 708 A1

dans les conditions du brevet français FR 2079 785 déposé le 12/02/1970 (Exemple 3C).

- TABLEAU 2 -

5	Ex.	Allongement %	Ténacité cN/tex	Module GPa	Température TG °C	Indice de Polydispersité. I
	1	21,2	45	6,2	254	2,05
	2	17	46	6,4	265	2,05
10	3 C	29	33	3,6	278	3

15 - Coloration de surface :

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3C
20 Luminance $\gamma$ % ...	31,1	33	21,8
Degré de blanc DB	26,4	27	37,7
25 Indice de Jaune IJ	194	197	164

30 - Stabilité à la lumière (après 40 heures d'exposition dans l'enceinte)

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3C
35 - Rétention :			
.ténacité rupture	52 %	55 %	31 %
.travail rupture	20 %	22 %	5 %
40 .allongement ...	38 %	39 %	17 %

45 - Après exposition dans l'enceinte pendant 20 heures seulement, selon la méthode décrite ci-dessus, on remarque également de façon spectaculaire la chute importante en masse de polymère PAI selon l'exemple 3C :  $M_w$  passe de 147120 à 62950 soit une perte de 84170. Par contre un polymère selon l'invention perd nettement moins :  $M_w$  passe de 116400 à 99720 soit une perte de 16680. De même l'indice de polydispersité du polymère selon l'invention après exposition passe de 2,05 à 2,13 alors que selon l'exemple 3C, l'indice de polydispersité passe de 3 à 4,12.

50 On constate donc que la chute des propriétés mécaniques traduit une dégradation des chaînes de polymère plus importante pour les fils de l'exemple 3C que pour les fils selon l'invention.

- Tenue thermique :

55 Cinétique de dégradation, c'est à dire la perte de poids en fonction du temps représenté par V en %/heure  $^{-1}$

	375°C sous air		
60	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3C
Vitesse de dégradation % h $^{-1}$	2	1,9	6,8

65

**- EXEMPLE 4 -**

On prépare un polymère identique à celui décrit dans les exemples 1,2,3 mais possédant un indice de polydispersité  $I = 1,85$ .

La solution de ce polymère dans la DMEU possède une concentration de 21 % et une viscosité de 781 poises. Elle est filée dans les conditions suivantes :

:	( - température °C .....	24	:	
:	- bain coagulant : ( - proportion DMEU - eau .....	60/40	:	
:	( - durée (s) .....	6	:	
:	:	:	:	
:	- étirage air : taux % .....	167	:	
:	- lavage (durée en s) .....	8	:	
:	- séchage (°C) .....	200	:	
:	( - taux % .....	180	:	
:	- surétirage : ( - température °C .....	260	:	
:	:	:	:	

Les propriétés mécaniques des fils sont les suivantes:

Ex.	Allongement %	Ténacité cN/tex	Module GPa	Température TG °C	Indice de Polydispersité. I
4	23	51	6,3	265	2,2

**- Coloration de surface :**

- luminance $\gamma$ % ...	31
- Degré de blanc DB ...	25
- Indice de jaune IJ ...	196

:	( - ténacité.....	52 %	:
:	- Rétention ( - travail rupture .....	20 %	:
:	( - allongement .....	38 %	:
:	:	:	:

**- Indice de polydispersité :**

après 20 heures d'exposition 2,2

**- Tenue thermique :**

Cinétique de dégradation (% $\cdot$ h $^{-1}$ ) : 2

**- EXEMPLES 5 à 7 :**

On prépare une solution de PAI de même structure chimique que celle décrite dans l'exemple 1 dans un mélange de DMEU/DMF en proportion 72/28. Le polymère obtenu a un indice de polydispersité  $I = 1,73$  et la solution de concentration 21 % a une viscosité de 405 poises.

Elle est extrudée dans un bain coagulant aqueux puis les filaments sont étirés et traités dans les conditions réunies dans le tableau 3 suivant :

- TABLEAU 3 -

5	:	:	Exemple :	Exemple :	Exemple :	:
	:	:	5	6	7	:
	:	:	-----	-----	-----	:
	:	(-température °C .....	20	20	20	:
	:	- bain (- concentration .....	DMF/eau	DMEU/DMF	DMEU/DMF	:
10	:	(	/eau	/eau	/eau	:
	:	coagulant (-proportion .....	40/60	21/9/70	13/27/60	:
	:	(-durée (s) .....	4,5	4,5	4,5	:
	:	:	:	:	:	:
15	:	-étirage air : taux % .....	167	145	167	:
	:	:	:	:	:	:
	:	-lavage (durée en s) .....	5,6	5,6	5,6	:
	:	:	:	:	:	:
	:	-séchage (°C) .....	160	160	160	:
20	:	:	:	:	:	:
	:	(-taux % .....	180	180	180	:
	:	-surétirage(	:	:	:	:
	:	(-température °C ....	300	300	300	:
25	:	:	:	:	:	:

Les propriétés mécaniques des fils obtenus sont réunis dans le tableau 4 suivant :

- TABLEAU 4 -

30	Ex.	Allongement %	Ténacité cN/tex	Module GPa	Indice de Polydispersité. I
	5	10,2	55,3	9,87	2,2
	6	14,03	46	6,45	2,15
35	7	13	56,4	9,9	2,2

40 - Coloration de surface :

	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	
45	Luminance Y % ...	30	31	31
	Degré de blanc DB	25	26	25,4
	Indice de Jaune IJ	195	194	197

55 - Stabilité à la lumière : (après 40 heures d'exposition)

55

	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Nomex
- Rétention :				
60 .ténacité rupture	50 %	52 %	55 %	47 %
.travail rupture.	19 %	21 %	21 %	—
.allongement ...	35 %	35 %	37 %	16 %
. module ...	100 %	100 %	100 %	80 %

65 A titre de comparaison une fibre polymétaphénylèneisophthalamide connue dans le commerce sous la marque



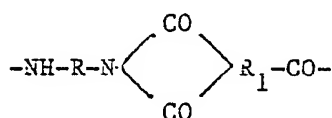
Nomex T 450 a été soumise au même test de photodégradation que les fibres de l'invention. La rétention de certaines propriétés est indiquée dans le tableau ci-dessus.

- Tenue thermique :

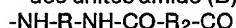
	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7
Vitesse de dégradation % h <sup>-1</sup>	2,1	1,9	1,8

**Revendications**

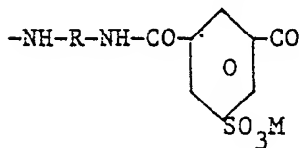
1) - Filaments, fils et fibres synthétiques à base de polyamides-imides résistants à la chaleur, caractérisés par le fait qu'ils comportent :- des unités amide-imide (A) de formule :



- des unités amide (B) de formule :



- éventuellement des unités amide (C) de formule :



dans lesquelles R et R<sub>2</sub> représentent chacun un radical aromatique divalent, R<sub>1</sub> un radical aromatique trivalent et M un métal alcalin ou alcalino terreux, les unités (A) représentant 80 à 100 % de l'ensemble des unités, les unités (B) 1 à 5 % de l'ensemble des unités, les unités (C) 0 à 20 % de l'ensemble des unités, et qu'ils possèdent :

- un indice de polydispersité  $I \leq 2,2$
- une ténacité de rupture  $\geq 45$  cN/tex
- un module de Young  $\geq 3,8$  GPa
- un allongement  $\leq 25$  %

- une couleur définie par la luminance  $\gamma > 25$  %, le degré de blanc DB  $< 30$ , l'indice de jaune IJ  $> 170$ .

2) - Filaments, fils et fibres selon la revendication 1 caractérisés par le fait qu'ils possèdent une stabilité à la lumière quantifiée par une rétention de ténacité de rupture  $> 50$  %, de travail à la rupture  $\geq 18$  %, d'allongement  $\geq 35$  %.

3) - Filaments, fils et fibres selon la revendication 2 caractérisés par le fait qu'ils possèdent une rétention de ténacité  $> 52$  %, de travail à la rupture  $> 20$  %, d'allongement  $\geq 38$  %.

4) - Filaments, fils et fibres selon la revendication 1 caractérisés par le fait qu'ils possèdent une stabilité thermique définie par la cinétique de dégradation correspondant à une perte de poids en fonction de la température  $\leq 3$  % par heure.

5) - Filaments, fils et fibres selon la revendication 4 caractérisés par le fait qu'ils possèdent une cinétique de dégradation  $\leq 2$  % par heure.

6) - Filaments, fils et fibres selon la revendication 1 caractérisés par le fait que la ténacité de rupture est  $\geq 55$  cN/tex

7) - Filaments, fils et fibres selon la revendication 1 caractérisés par le fait que le module de Young est  $\geq 5$  GPa.

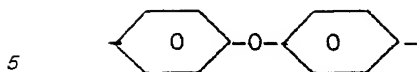
8) - Filaments, fils et fibres selon la revendication 1 caractérisés par le fait que la luminance est  $\geq 30$  %.

9) - Filaments, fils et fibres selon la revendication 1 caractérisés par le fait que le degré de blanc est  $< 28$ .

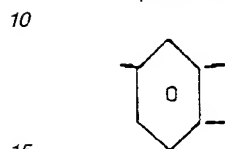
10) - Filaments, fils et fibres selon la revendication 1 caractérisés par le fait que l'indice de jaune est  $> 190$ .

11) - Filaments, fils et fibres selon la revendication 1 caractérisés par le fait que

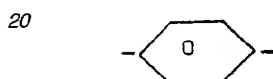
R est un radical de formule



12) - Filaments, fils et fibres selon la revendication 1 caractérisés par le fait que  $R_1$  est un radical de formule



13) - Filaments, fils et fibres selon la revendication 1 caractérisés par le fait que  $R_2$  est un radical de formule



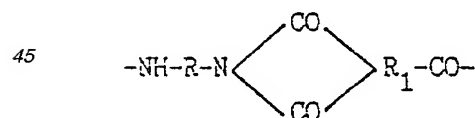
25 14) - Procédé pour l'obtention de filaments, fils et fibres synthétiques à base de polyamides-imides selon la revendication 1) caractérisé par le fait qu'ils sont obtenus dans un solvant ou mélange solvant contenant 5-100 % en poids de diméthyléthylène urée et 0-55 % d'un solvant polaire anhydre tel que la N-méthylpyrrolidone, le diméthylacétamide, le diméthylformamide, la tétraméthylurée ou la  $\gamma$  butyrolactone, dans un bain coagulant aqueux binaire ou ternaire contenant un mélange solvant en proportion de 30-80 % en poids de solvant et 20-70 % d'eau, maintenu à température comprise entre 15 et 40°C, étirage des filaments à l'état de gel d'au moins 100 %, lavage à l'eau à contre-courant, séchage par des moyens connus, surétirage à température d'au moins 150°C, de 150% au moins, le taux total d'étirage étant d'au moins 250 %.

35 15) - Procédé pour l'obtention de filaments, fils et fibres synthétiques à base de polyamides-imides résistants à la chaleur caractérisé par le fait que le bain coagulant contient comme solvant du diméthylformamide, de la diméthyléthylène urée ou leur mélange.

#### Revendications pour l'Etat contractant suivant: ES

40 1) Procédé pour l'obtention de filaments, fils et fibres synthétiques à base de polyamides-imides résistants à la chaleur comportant :

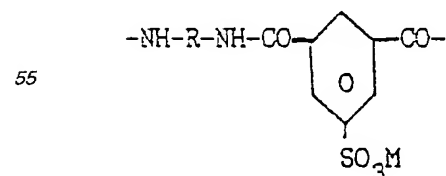
- des unités amide-imide (A) de formule :



- des unités amide (B) de formule :

50 -NH-R-NH-CO-R2-CO

- éventuellement des unités amide (C) de formule :



60 dans lesquelles R et  $R_2$  représentent chacun un radical aromatique divalent,  $R_1$  un radical aromatique trivalent et M un métal alcalin ou alcalino terreux, les unités (A) représentant 80 à 100 % de l'ensemble des unités, les unités (B) 1 à 5 % de l'ensemble des unités, les unités (C) 0 à 20 % de l'ensemble des unités, et possédant :

65 - un indice de polydispersité  $I \leq 2,2$

- une ténacité de rupture  $\geq 45$  cN/tex
- un module de Young  $\geq 3,8$  GPa
- un allongement  $\leq 25$  %

- une couleur définie par la luminance  $\gamma > 25$  %, le degré de blanc DB  $< 30$ , l'indice de jaune IJ  $> 170$ , caractérisé par le fait qu'ils sont obtenus par filage humide de solutions de concentration en polymère 4-35 % dans un solvant ou mélange solvant contenant 5-100 % en poids de diméthyléthylène urée et 0-55 % d'un solvant polaire anhydre tel que la N-méthylpyrrolidone, le diméthylacétamide, le diméthylformamide, la tétraméthylurée ou la  $\gamma$  butyrolactone, dans un bain coagulant aqueux binaire ou ternaire contenant un mélange solvant en proportion de 30-80 % en poids de solvant et 20-70 % d'eau, maintenu à température comprise entre 15 et 40°C, étirage des filaments à l'état de gel d'au moins 100 %, lavage à l'eau à contre-courant, séchage par des moyens connus, surétirage à température d'au moins 150°C, de 150 % au moins, le taux total d'étirage étant d'au moins 250 %.

2) Procédé pour l'obtention de filaments, fils et fibres synthétiques à base de polyamides-imides résistants à la chaleur caractérisé par le fait que le bain coagulant contient comme solvant du diméthylformamide, de la diméthyléthylène urée ou leur mélange.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 89 42 0348

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	FR-A-2 149 020 (SOCIETE RHODIACETA) ---		D 01 F 6/74
D,A	FR-A-2 079 785 (SOCIETE RHODIACETA) ---		D 01 F 6/78
A	FR-A-2 354 187 (TOYO BOSEKI K.K.) ---		
A	FR-A-2 165 236 (RHONE-POULENC) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D 01 F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13-12-1989	Examineur VAN GOETHEM G.A.J.M.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	